

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08130142 A**(43) Date of publication of application: **21.05.96**

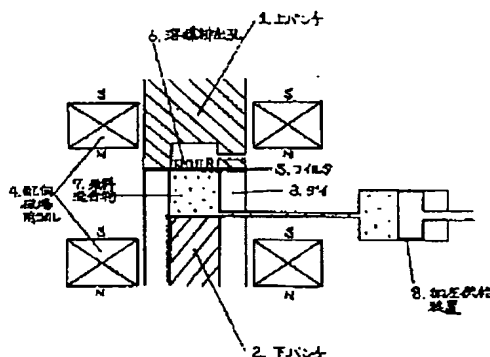
(51) Int. Cl.

H01F 41/02**H01F 1/08**(21) Application number: **06268823**(22) Date of filing: **01.11.94**(71) Applicant: **HITACHI METALS LTD**(72) Inventor: **TANIGUCHI FUMITAKE
TAKAHASHI MASAHIRO
UCHIDA KIMIO****(54) MANUFACTURING FOR REAR-EARTH MAGNET****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide raw slurry with good fluidity and impregnation, by adding a given quantity of olein acid to rear-earth permanent magnetic powder and/or mineral, composite or vegetable oil and/or these mixed materials.

CONSTITUTION: After mineral, composite or vegetable oil is mixed with magnetic powder for RCo_5 -, R_2Co_{17} - or R-Fe-B-based rear-earth permanent magnet (R is one or two kinds of rear-earth material including Y), a given quantity of olein acid of 0.01 to 0.5wt% to the total weight is added to these mixed materials. The mixed materials are put in a ball mill and stirred with a steel ball coated with plastics as a medium to obtain raw slurry 7. The raw slurry 7 is molded in a given continuous molding machine. In the molding step, a magnetic field is applied to a die cavity, to which the raw slurry 7 from a pressurized feeding unit 8 is charged under pressure. After a deoiling step, the raw slurry 7 is sintered at a given temperature under pressure.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-130142

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) IntCl.⁶

H 0 1 F 41/02
1/08

識別記号

G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 F 1/08

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-268823

(22) 出願日 平成6年(1994)11月1日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 谷口 文丈

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 高橋 昌弘

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 内田 公穂

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

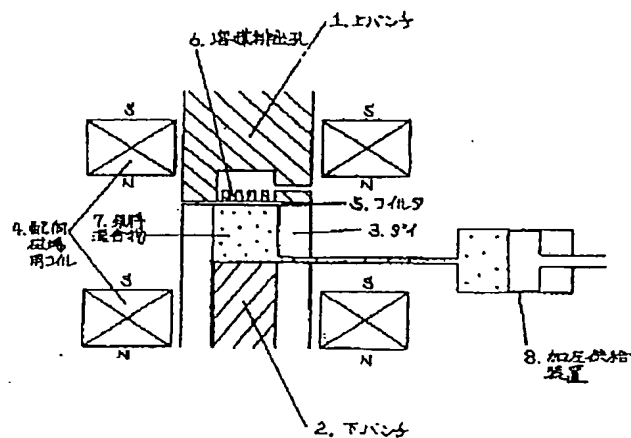
(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 希土類磁石の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 希土類焼結磁石原料混合物を湿式成形するに際し、分散性を改善し注入性および流動性に優れた原料混合物スラリーを提供する。

【構成】 希土類永久磁石用の微粉または／及び鉱物油、合成油あるいは植物油または／および、それらの混合物にオレイン酸を0.01wt%～0.5wt%添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系あるいは $R-Fe-B$ 系（ R は Y を含む希土類元素の内の1種類または2種類以上）希土類永久磁石用の微粉と鉱物油、合成油或いは植物油を混合し、この混合物を磁界中にて湿式加圧成形して成形体として、その後脱脂、焼結する希土類永久磁石の製法において、希土類永久磁石用の微粉または／および、鉱物油、合成油或いは植物油または／および、それらの混合物にオレイン酸を添加し、その添加量が希土類永久磁石用の微粉と鉱物油、合成油或いは植物油との混合物全体の0.01wt%～0.5wt%であることを特徴とした希土類永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 RCO_5 系、 R_2CO_{17} 系あるいは $R-Fe-B$ 系（ R は Y を含む希土類元素の内の1種類または2種類以上）希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に希土類永久磁石は原料金属を溶解しインゴットを作製し、そのインゴットを粗粉碎、微粉碎、成形、焼結、熱処理、加工して製造される。この際、微粉碎は不活性高圧ガス雰囲気中で粒子どうしを衝突させ乾粉を得るジェットミル粉砕法、ボールミル、振動ミル等を用い、有機溶剤中で原料粉を粉砕しその後有機溶媒を乾燥させて、乾粉を得る湿式粉砕法で行われるのが一般的である。乾粉を成形するにあたっては、所定量の乾粉を秤量し、これを金型キャビティ内に投入する方法が取られ、給粉後、配向磁場を印加して成形を行う。また、あらかじめ磁場を印加したキャビティ内に上記方法で乾粉を給粉し、成形する方法が採られる場合もある。一方、微粉碎後の希土類焼結磁石用粉末は、化学的に非常に活性であるために大気中で急激に酸化し、磁気特性の劣化を招いてしまう。これを防止する方法としては、例えば特開昭58-15792号、特開昭61-114505号、特開平1-303710号、特開平3-1504号、特開平4-83319号に開示されているように、原料粉末と有機溶媒との混合物を作製し、これを上記の乾粉と同様の方法で金型キャビティ内に給粉し、磁界中にて成形し、得られた成形体を乾燥、焼結及び熱処理する製造方法がある。この製造方法によれば、湿式で成形するものの乾粉で問題となる酸化による経時変化は避けられず、また原料混合物の配向磁界に対する配向性も不十分であるため、希土類永久磁石粉が有する磁気的なポテンシャルを十分に引き出せず、得られる永久磁石の水準は、満足すべきものではなかった。かかる問題に対して、たとえば特願平5-200543においては希土類焼結磁石原料とある種の鉱物油、合成油或いは植物油とを混合し原料混合物とする事により耐酸化性を向上させ、この原料混合物を金型キャビティ内に一

定の圧力以上で加圧注入し加圧充填し、これを湿式成することによって希土類磁石の配向を大幅に改善して

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、希土焼結磁石用の微粉末はその平均粒径が2～6 μ m程度大きく、また凝集力も強いいため、溶媒である鉱物油、成油或いは植物油中で沈降し、凝集体を作りやすく溶とのなじみが不十分であった。その結果、原料混合物金型キャビティ内に加圧注入する際に希土類磁石原料と溶媒が分離しやすく粘性の非常に高い粘土状の原料混合物が注入口に詰まる等の問題があった。また、原料混合物はそれ自体の粘度が高く十分な流動性が得られてなかった。この発明は、上記の問題を解決するための

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決するために原料混合物スラリーについて検討を重ねた結果、親油性の界面活性剤を希土類永久磁石用の微粉または／および、鉱物油、合成油或いは植物油または／および、それらの混合物に添加することによりぬれ、分散性を改善することに思い至った。また、この界面活性剤について鋭意検討を進めた結果、オレイン酸を希土類永久磁石用の微粉または／および、鉱物油、合成油或いは植物油または／および、それらの混合物に添加することによって希土類焼結磁石原料の微粉末と鉱物油、合成油或いは植物油とのぬれ、分散性を効果的に改善でき成形時の金型キャビティ内への注入がスムーズに行え、流動性にも優れた原料混合物スラリーを作るがであることを見だし本発明に至った。以下本発明について詳述する。希土類永久磁石用の微粉を鉱物油、合成油或いは植物油に分散させる界面活性剤としてはカルボン酸、アミン、スルホン酸、リン酸等やその塩およびエステルが挙げられる。その中でも特に、オレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸は二重結合をもつことから特に有効と考えられるが少量で有効に作用すること、溶媒への溶解度がたかいこと、脱溶媒過程で除去できることによりオレイン酸が最も適当である。添加量は0.01wt%～0.5wt%が適切である。0.01wt%未満では希土類永久磁石用の微粉の表面エネルギーを下げるのに十分ではなく、流動性、キャビティへの注入性に優れた原料混合物スラリーとはならない。また0.5wt%より多い場合は、焼結後の磁石において炭素が多量に残存し磁気特性を著しく低下させる。また添加方法については限定されない。すなわち、溶媒へオレイン酸を溶解した後希土類永久磁石用の微粉を投入し、混合、攪拌してもよいし、希土類永久磁石用

の微粉にオレイン酸を混合した後に溶媒を加え、攪拌してもよい。あるいは、溶媒と希土類永久磁石用の微粉を混合した後にオレイン酸を混合、攪拌してもよいし、これらの方法のうち2つ以上を使ってもよい。この際、攪拌は手動でもよいがボールミル、ロールミル、ディスペンサー等の攪拌機を用いてもよい。希土類原料微粉末は、あらかじめ所定量用意してもよいが、ジェットミル等の粉碎機に微粉排出口に鉱物油、合成油、植物油あるいは、これらとオレイン酸の混合物を設置し、排出される微粉を直接回収する方法を採ることもできる。また、ボールミル等で鉱物油、合成油或いは植物油を溶媒として粉碎を行う際に、粉碎の前や途中にオレイン酸を加えて粉碎を行ってもよい。本発明の溶媒として使用する鉱物油、合成油はその種類が特定されるものではないが、常温での動粘度が10 cStを越えると粘性の増大によって微粉相互の結合力が強まって磁場中湿式成形時の微粉の配向性に悪影響を与える。このため鉱物油、合成油の常温での動粘度は10 cSt以下である事が望ましい。また鉱物油、合成油の分留点が400℃を越えると焼結時の脱溶媒が困難となり、焼結体内の残留炭素量が多くなって磁気特性の低下をもたらす。従って鉱物油、合成油の分留点は400℃以下でなくてはならない。植物油は植物より抽出される油を指し、その種類も特定の植物に限定されるものではない。例えば、大豆油、なたね油、コーン油、べにばな油、ひまわり油などがあげられる。以上において、原料混合物中の希土類永久磁石用微粉の量比は重量百分率で50～85%が望ましい。微粉の量比が50%未満の場合、原料混合物中の溶媒の割合が多くなって上澄みが生じ、原料混合物の定量供給が困難となる。また、微粉の量比が85%より多い場合、溶媒の割合が少なすぎて原料混合物の定量供給に困難を生じる。以上のように作製した原料混合物の湿式成形の方法は特に限定されない。例えば、原料混合物を金型キャビティーに擦り切りによって充填し、配向磁場を印加して磁場中で加圧成形する。または原料混合物を金型キャビティーに定量秤量して直接投入し、配向磁場を印加して磁場中で加圧成形してもよい。さらには、金型キャビティーに配向磁場を印加して、次いで金型にあけた注入口より原料混合物を加圧注入し、その後磁場中で加圧成形することもできる。これらいずれかの成形方法においてたとえば、上パンチや下パンチ面に溶媒は排出用の穴を設け、加圧成型時の微粉の流出を防ぐために布製、紙製等のフィルタを用いたり、あるいは上パンチや下パンチの一部を多孔質フィルタ材料とするなどの工夫が必要である。成形後の成形体には溶媒が残存しているため、そのまま通常の焼結を行なうと、残存していた溶媒が加熱時に蒸発して焼結炉内を汚染するとともに、一部は分解して焼結体中に残存する。このために焼結体の残留炭素量が増加して焼結体密度が低下し、最大エネルギー積が低下する。このため成形体は脱溶媒処理を行っ

て焼結する必要がある。脱溶媒処理は0.1 Torr. 下の減圧下で成形体を100から500℃の温度範囲30分以上保持することによって行なう。尚、保持は00から500℃の範囲であれば一点である必要はなく、二点以上であっても良い。また0.1 Torr. 以下の減圧下で室温から500℃までの昇温速度を10℃/min以下とすることによっても脱溶媒を行うことができる。脱溶媒処理後の成形体は、引き続いて焼結温度で加熱しその温度で一定時間保持することによって焼結体とする。

【0005】

【実施例】以下、本発明を実施例を持って具体的に説明するが、本発明の内容はこれによって限定されるものではない。

【0006】（実施例1）Nd 28.0 wt%、Dy 1.0 wt%、Pr 0.5 wt%、Ga 0.1 wt%、B 1.1 wt%、残部Feの組成を有するNd-Fe-B系希土類磁石粗粉を酸素濃度3 ppmのAr気流にてジェットミル粉碎し、粉碎器の微粉排出口に鉱物油（出光興産製、商品名MC. OIL. P-02）とオレイン酸を所定量の比で混合した液体を満たした容器を設置し、粉碎後直接回収した。この混合物をボールミルに入れ、プラスチックでコートされた剛球を媒体にして時間攪拌し、これを原料スラリーとした。得られた希土類磁石微粉の平均粒径は4.2 μmであった。また原料スラリー中の希土類磁石微粉は70 wt%、オレイン酸の量はそれぞれ0.02、0.1、0.5 wt%であった。これらの原料スラリーの動粘度をB型粘度計にて測定した後、図1に示すような成形装置にて連続成形をこなした。成形条件は金型キャビティーに10 kOeの磁場を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料スラリーを10 kgf/cm²の注入圧力で注入、充填した。原料スラリーを金型キャビティー内に充填した後、配向磁場を印加したまま成形圧力2.0 t/cm²で湿式成形し成形体を得た。なおこの場合フィルタは1 mm厚さの布製のものを使用した。つぎに成形体に5×10⁻² Torrの圧力下で、室温から500度までの昇温速度が5℃/minの脱油処理を施し、その後同じ圧力で1070℃までを30℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で900℃×2時間と、600℃×1時間の熱処理を各一回施した後磁気特性および、炭素量を測定した。その結果表1に示すように原料スラリーの動粘度、連続成形性、焼結体の磁気特性共に良好な値を得た。

【0007】（比較例1）実施例1で使用したのと同じNd-Fe-B系希土類磁石原料粗粉を実施例1と同様の方法で粉碎し、鉱物油（出光興産製、商品名MC. OIL. P-02）とオレイン酸の混合物中に回収した後ボールミルにて攪拌した。ただし原料スラリー中のオレイン酸量は0、0.005、1.0 wt%であった。こ

の原料スラリーの動粘度を測定したあと実施例1と同様の条件にて成形、脱油、焼結、熱処理を行い、磁気特性を評価した。その結果、表1に示すようにオレイン酸添加量が0.01wt%未満の場合は粘度が高く、溶媒である鉱物油がぬけやすいため数回の成形で成形機の注入口付近に鉱物油がぬけた粘度の非常に大きな原料スラリーがつまり連続成形もできない。また、0.5wt%より多くなると焼結体中の炭素量が多くなり磁気特性が低い値しか得られない事がわかる。

【0008】（実施例2）重量百分率でSm26.0%、Fe14.0%、Cu4.8%、Zr2.4%、Co52.8%の組成を有するSm₂Co₁₇系希土類磁石原料粗粉を鉱物油（出光興産製、商品名MC. OIL. P-02）を溶媒として、ボールミルで8時間湿式粉碎をした。このときオレイン酸も同時に添加した。粉碎後に得られた原料スラリーは希土類磁石原料微粉65wt%、オレイン酸の量はそれぞれ0.02、0.5wt%であった。また、希土類磁石原料微粉の平均粒径は4.5μmであった。これらの原料スラリーの動粘度をB型粘度計で測定した後図1に示すような成形装置にて連続成形した。成形条件は、金型キャビティに8kOeの配向磁場を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料スラリーを15kgf/cm²の注入圧力で注入、充填した。原料スラリーを金型キャビティ内に充填した後、配向磁場を印加したまま成形圧力4.0ton/cm²で湿式成形し、成形体を得た。なお、この場合フィルタは0.5mmの厚さの紙製のものを使用した。次に成形体に5×10⁻²Torrの圧力で、室温から500℃までの昇温速度が5℃/minの脱油処理を施し、その後同じ圧力で1200℃までを20℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で3時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で1170℃×4時間の溶体化処理と760℃×12時間の時効処理を各一回施した後磁気特性および炭素量を測定した。その結果表2に示すよ

うに原料スラリーの動粘度、連続成形性、焼結体の磁気特性共に良好な値を得た。

【0009】（比較例2）実施例2で使用したのと同じSm₂Co₁₇系希土類磁石原料粗粉をボールミルにてオレイン酸を加え、鉱物油（出光興産製、商品名MC. OIL. P-02）を溶媒として湿式粉碎をし、原料スラリーとした。ただし原料スラリー中に含まれるオレイン酸の量はそれぞれ0.003、1.0wt%であった。原料スラリー中の希土類磁石原料微粉は65wt%その平均粒径は4.5μmであり実施例2と同じであった。この原料スラリーの粘度を測定した後、実施例2と同じ条件で連続成形、脱油、焼結、熱処理を行い、磁気特性を評価した。その結果、表2に示すようにオレイン酸の添加量が0.01wt%未満の場合は粘度が高いうえ溶媒である鉱物油がぬけやすいため数回の成形で成形機の注入口付近に鉱物油がぬけた粘度の非常に大きな原料スラリーがつまり連続成形もできなかった。また、0.5wt%より多くなるとになると焼結体中の炭素量が多くなり磁気特性が低い値しか得られないことが判る。

【0010】

【発明の効果】以上詳述したように、希土類永久磁石用の微粉と鉱物油、合成油或いは植物油を混合し、この混合物を磁界中にて湿式加圧成形して成形体として、その後脱脂、焼結する希土類永久磁石の製法において希土類永久磁石用の微粉または／および、鉱物油、合成油或いは植物油または／および、それらの混合物にオレイン酸を添加することによって、希土類永久磁石の微粉と鉱物油、合成油或いは植物油とのなじみを改善し、原料混合物スラリーの粘度を下げるため湿式加圧成形が容易となり高性能な希土類磁石を量産することができるようになった。

【0011】

【表1】

	オレイン酸 添加量 (wt%)	原料スラリー みかけ粘度 (cP)	連続成形個数 (個)	焼結体炭素量 (ppm)	磁気特性	
					最大エネルギー 積 (MGOe)	保磁力 (kOe)
比較例	0	7700	3	600	42.3	14.8
比較例	0.005	7500	10	610	42.3	14.7
実施例	0.02	5200	1万個以上	700	42.2	14.9
実施例	0.1	3900	1万個以上	750	42.6	14.6
実施例	0.5	1800	1万個以上	900	42.4	14.1
比較例	1.0	800	1万個以上	2000	15.2	7.9

【表2】

	オレイン酸 添加量 (wt%)	原料スラリー みかけ粘度 (cP)	連続成形個数 (個)	焼結体炭素量 (ppm)	磁気特性	
					最大エネルギー 積 (MGOe)	保磁力 (kOe)
比較例	0	8000	2	500	26.5	12.0
比較例	0.003	7800	7	510	26.5	12.0
実施例	0.02	5500	1万個以上	580	26.5	12.0
実施例	0.5	2000	1万個以上	820	26.3	11.8
比較例	1.0	1000	1万個以上	1800	20.4	7.2

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた成形装置例

【符号の説明】

1 上パンチ、2 下パンチ、3 ダイ、4 配向磁

場コイル、5 フィルタ、6 溶媒排出口

7 原料混合物スラリー、8 加圧供給装置、9 ミニ

【図 1】

